Ueber die Einwirkung

von

Trimethylenchlorbromid

auf

Thiamide und aromatische Amide und Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 25. Januar 1893

von

Georg Pinkus

aus Berlin.

Opponenten:

Herr cand. phil. Th. Posner.
» cand. med. H. Gösche.
» cand. med. B. Wolff.

Berlin 1893.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Seiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

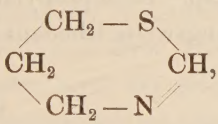
vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0262

Einleitung.

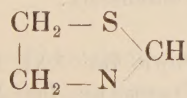
Die folgende Arbeit behandelt in ihrem ersten Teile einige Derivate des sechsgliedrigen, Schwefel und Stickstoff enthaltenden Penthiazolinringes, welcher in nachstehender Weise sich zusammensetzt:



also aus dem Tetrahydropyridin durch Eintritt von Schwefel für eine Methylengruppe entstanden gedacht werden kann.

Bisher sind nur zwei Abkömmlinge des Penthiazolins bekannt geworden, das μ-Merkaptopenthiazolin und das μ-Imidopenthiazolin, der sogenannte Trimethylen-ψ-Thioharnstoff.

Die grosse Aehnlichkeit, welche diese beiden sowohl, wie die später zu beschreibenden Verbindungen mit den entsprechenden Derivaten des Thiazolins:



besitzen, lässt es zweckmässig erscheinen, der Beschreibung der Versuche eine, wenn auch nur gedrängte, Uebersicht der Methoden voranzuschicken, welche zu den Thiazolinverbindungen geführt haben.

Da das Thiazol und zahlreiche Substitutionsprodukte desselben nach den von Hantzsch und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methoden[1]) leicht erhalten werden können, so lag es nahe, diese Körper durch Wasserstoffzufuhr in Thiazoline zu verwandeln. Doch führten die Reduktionsversuche, welche Schatzmann[2]) anstellte, nicht zum gewünschten Ziele, da der Ring unter Bildung eines Amins und eines Merkaptans zersprengt wurde.

Schon vor diesen Versuchen waren die ersten Thiazoline und Penthiazoline, die oben erwähnten Merkapto- und Imidoverbindungen von Gabriel und Lauer[3]) aus Bromäthylamin resp. Brompropylamin mit Schwefelkohlenstoff beziehungsweise Rhodankalium synthetisch erhalten worden:

$$\begin{array}{l} CH_2-Br \\ | \\ CH_2-NH_2 \end{array} + CS_2 = HBr + \begin{array}{l} CH_2-S \\ | \quad\quad \diagdown CSH. \\ CH_2-N \end{array}$$

Bromäthylamin. — μ-Merkaptothiazolin.

Einen zweiten Weg betrat Gabriel[4]) in Gemeinschaft mit Coblentz, indem er zeigte, dass

Dibenzäthylamido-β-disulfid

$$\begin{array}{l} S-CH_2-CH_2-NH-CO-C_6H_5 \\ | \\ S-CH_2-CH_2-NH-CO-C_6H_5 \end{array}$$

unter dem Einflusse von Phosphorpentachlorid sich leicht zu Phenylthiazolin kondensiert:

---

[1]) Hantzsch und Popp, Ber. XXI, 2582.
Hantzsch und Traumann, Ber. XXI, 938.
Hantzsch und Arapides, Ber. XXI, 941.
Traumann, Annalen **249**, 31.

[2]) Annalen **261**, 6.

[3]) Ber. XXIII, 87.

[4]) Ber. XXIV, 1123.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH \\ | \\ CH_2 - SH \end{array} \Big\rangle COC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2 - N \\ | \\ CH_2 - S \end{array} \Big\rangle CC_6H_5 + H_2O.$$

Phenylthiazolin.

Nach demselben Verfahren liess sich auch μ-Methylthiazolin[1]) darstellen.

Endlich hat die Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Thiamiden zu denselben Körpern geführt[2]) nach folgender Gleichung:

$$RC \begin{array}{l} \diagup SH \\ \diagdown NH \end{array} + \begin{array}{l} Br - CH_2 \\ | \\ Br - CH_2 \end{array} = RC \begin{array}{l} \diagup S - CH_2 \\ \diagdown N - CH_2 \end{array} + 2\,HBr.$$

Für die Beurteilung der Konstitution dieser Verbindungen ist, abgesehen von ihrer Bildungsweise, ihren basischen Eigenschaften und der leicht nachweislichen tertiären Natur des Stickstoffatoms, ihr Verhalten bei der Oxydation entscheidend gewesen. Als Oxydationsprodukt des Phenylthiazolins entsteht nämlich glatt Taurin resp. Benzoyltaurin:

$$\begin{array}{l} CH_2 - S \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \Big\rangle CC_6H_5 + O_3 + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2 - SO_3H \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{array}$$

Taurin.

$$+ C_6H_5COOH,$$

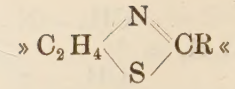
ein Beweis, dass die vorher mit Brom besetzten Bindungen des Aethylens jetzt mit Schwefel und Stickstoff abgesättigt sind.

Eine Reihe von Thiazolinderivaten sind mit Hilfe der oben angegebenen Reaktionen hergestellt worden. Aber die den in μ-Stellung substituierten Thiazolinen:

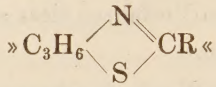
---

[1]) Ber. XXIV, 1117.

[2]) Ber. XXIII, 158.



entsprechenden Penthiazoline

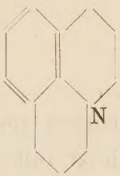


waren noch unbekannt.

Zur Gewinnung der letzteren habe ich daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Gabriel das Trimethylenbromid, das symmetrische Homologe des Aethylenbromids, (resp. das Trimethylenchlorbromid) auf Thiamide wirken lassen und zwar ausser den schon zur Thiazolinsynthese verwerteten Thiamiden der Benzoësäure, der *o*-Toluyl- und *p*-Toluylsäure auch noch das Thiamid der Phenylessigsäure, der Xanthogensäure und der Oxalsäure in Anwendung gebracht.

Im Anschluss an diese Versuche mit geschwefelten Amiden prüfte ich endlich das Verhalten des Trimethylenchlorbromides gegen einige schwefelfreie aromatische Amide und bin dabei zum

Julolidin

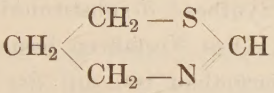


resp. seinen Derivaten gelangt.

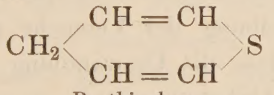
Erster Teil.

Trimethylenchlorbromid und Thiamide.

Die Körper, welche sich von einer Grundsubstanz



ableiten, sind Penthiazoline genannt worden, weil sie zum Penthiophen in naher Beziehung stehen. Das Penthiophen ist nämlich ein Kern, welcher eine CH_2-Gruppe mehr besitzt, als das Thiophen, also aus einer durch Schwefel geschlossenen Kette von fünf Kohlenstoffatomen besteht:

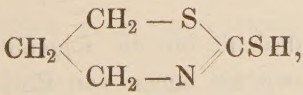


Penthiophen.

Man hat nun nicht Anstand genommen, einen Körper, der in gleichem Verhältnis zum Thiazolin steht, wie das Penthiophen zum Thiophen, mit dem Namen Penthiazolin zu belegen, obgleich er die fünf Kohlenstoffatome nicht mehr besitzt, welche doch die Bezeichnung »Penthiophen« veranlasst haben.

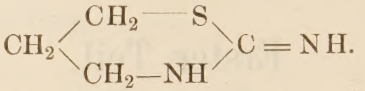
Das Penthiazolin selbst ist noch nicht bekannt; von seinen Derivaten kannten wir bisher nur die beiden schon im Eingange erwähnten, das

μ-Merkaptopenthiazolin,



und den

Trimethylen-ψ-thioharnstoff,



Die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche zur Darstellung von Penthiazolinen gründen sich auf das Verfahren, welches von Gabriel und Heymann zur Synthese α-substituierter Thiazoline angewandt wurde. Dies Verfahren besteht, wie schon in der Einleitung dargethan ist, auf der Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Thiamiden, und es erscheint naheliegend, die gleiche Reaktion auch auf das Trimethylenbromid auszudehnen. In der That führte dieser Weg in vielen Fällen glatt zu Meso-substituierten Penthiazolinen. Allerdings gelang es nicht, auf diese Weise die Stammsubstanz, das einfachste Penthiazolin, zu erhalten.

Der Beschreibung der Versuche möchte ich noch voranschicken, dass die Umwandlung der Thiamide in Penthiazoline viel glatter verläuft, wenn man statt des Trimethylenbromides das Chlorobromid verwendet.

Das bei 164° siedende Bromid bildete nämlich stets grosse Mengen harziger Nebenprodukte, während mit dem Chlorbromide vom Siedepunkte 141° oft quantitative Ausbeuten an Penthiazolin erzielt wurden.

Die günstigere Wirkung des Chlorbromides ist wohl in seinem niedrigeren Siedepunkte zu suchen.

Für die Ausführung der Versuche ist ferner zu beachten, dass die Berührung des siedenden Bromides mit Kaoutschuk- oder gar Korkpfropfen möglichst zu vermeiden ist.

Es wurden deshalb für die folgenden Operationen Gefässe benutzt, wie sie zuerst von Prof. Gabriel an-

gegeben wurden. Dieselben bestehen in Fraktionierkolben, deren seitliches Ansatzrohr, dicht neben der Einmündung senkrecht in die Höhe gebogen, sich in ein längeres Steigrohr fortsetzt. Der den Hals des Kolbens verschliessende Gummipfropfen wird trotz lebhaften Siedens des Inhalts von den Dämpfen fast völlig intakt gelassen. Trotzdem empfiehlt es sich noch mehr, Gefässe mit eingeschliffenem Stopfen zu verwenden.

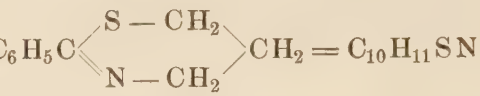
Thiobenzamid und Trimethylenchlorbromid (α-Phenylpenthiazolin).

10 g Thiobenzamid wurden mit der zehnfachen Menge Trimethylenchlorbromid am aufsteigenden Luftkühler erhitzt. Die durchsichtig-gelbe Lösung trübt sich vorübergehend, wahrscheinlich durch Ausscheidung eines Additionsproduktes[1]), um kurz vor beginnendem Sieden wiederum klar zu werden. Jetzt beginnt die Flüssigkeit, Halogenwasserstoff auszustossen, welcher an dem zweckmässig abwärts gerichteten oberen Ende des Steigrohrs den Apparat verlässt. Hat nach zwei bis zwei und einer halben Stunde gelinden Siedens die Gasentwicklung fast vollkommen aufgehört, so lässt man erkalten. Der schmutzig braun gefärbte Kolbeninhalt ist von Krystallen durchsetzt, die das bromwasserstoffsaure Salz des α-Phenylpenthiazolins darstellen. Sie werden durch Ausschütteln mit Wasser der Flüssigkeit entzogen. Nachdem der wässerige Auszug durch Aether von Trimethylenchlorbromid befreit ist, wird er alkalisch gemacht und die abgeschiedene gelbliche Oelschicht mit Aether abgehoben. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben 12 g eines unreinen, doch schon

[1]) Gabriel und Heymann, Ber. XXIV, 783.

fast völlig erstarrenden Produktes, welches durch Uebertreiben mittelst Wasserdampf gereinigt wird. Man erhält etwa 9 g reines μ-Phenylpenthiazolin in feinen, schneeweissen Nädelchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 44—45°.

Die Analysen ergaben auf die Formel



passende Zahlen:

I. 0.2115 g gaben 0.5275 g CO_2 und 0.1229 g H_2O.
II. 0.2051 g » 0.5086 g » und 0.1181 g »
III. 0.2031 g » 14.25 ccm bei 752 mm Druck und 17° C.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden I.	II.	III.	
C	67.78	67.98	67.54	—	pCt.
H	6.22	6.45	6.38	—	»
N	7.91	—	—	8.09	»

Die Base ist in Wasser wenig, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich und besitzt einen eigentümlichen, auch bei anderen Thiazolinen und Penthiazolinen wiederkehrenden Geruch. Sie lässt sich nicht unzersetzt destillieren, selbst nicht bei einem Drucke von nur 50 mm.

Ihre Salze krystallisieren durchweg gut, das Pikrat, grosse flache Säulen, das Chromat, Ferrocyanat, Platinsalz zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. Das letztere wurde analysiert. Sein Schmelzpunkt ist 185°.

0.2354 g gaben 0.0604 g Pt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	25.78	25.66 pCt.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung der Base in Salzsäure ein Anlagerungsprodukt von der Formel $C_{10}H_{11}NS, HCl, HgCl_2$, welches in weissen, kleinen Nadeln sich abscheidet und bei 140—142° schmilzt.

I. 0.3326 g gaben 0.1331 g Hg.
II. 0.2557 g » 0.1025 g Hg.
III. 0.2380 g » 0.1007 g Hg.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}NSHgCl_3$	Gefunden I.	II.	III.
Hg	41.28	40.08	40.02	42.3 pCt.

Verhalten der Penthiazoline gegen Reagentien.

Das Verhalten der Penthiazoline wurde an dem am leichtesten zugänglichen, dem μ-Phenylpenthiazolin, geprüft.

1. Verhalten gegen Salzsäure.

Beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 200—210° zerfällt das Penthiazolin allmählich in Benzoësäure, die durch den Schmelzpunkt, und in Amidopropylmerkaptan, welches durch seinen prägnanten Geschmack nach öligen Nüssen indentifiziert wurde. Doch war nach dreistündigem Erhitzen noch ein Teil der Base unzersetzt, ein anderer Teil hatte, wie das Auftreten von Schwefelwasserstoff bewies, eine tiefergehende Spaltung erfahren.

2. Oxydation durch Bromwasser.

Man versetzt die salzsaure Lösung des Penthiazolins mit Bromwasser, solange noch ein Niederschlag entsteht. Beim Schütteln ballt sich derselbe zu einem rötlich-gelben Oele zusammen, welches auf dem Wasserbade vollkommen in Lösung geht. Man dampft nun das überschüssige Brom und die gebildete Bromwasserstoffsäure ab und erhält als Rückstand eine braun gefärbte Krystall-

masse. Der grösste Teil derselben löste sich in absolutem heissen Alkohol. Die stark saure Lösung wurde zur Trocknis gedampft, die zurückbleibenden weissen Krystalle in wenig Wasser gelöst und mit Silbercarbonat versetzt. Nach Beendigung der starken Kohlensäureentwicklung wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und aus 70—80 procentigem Alkohol umkrystallisiert. Die schönen weissen Krystalle, die im Lichte schnell dunkeln, erwiesen sich durch ihren Silbergehalt als das Silbersalz des Benzoylhomotaurins:

$$NH(CO-C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3Ag.$$

0.2231 g gaben 0.0685 g Ag.

Ber. für $C_{10}H_{12}SO_4AgN$		Gefunden
Ag	30.86	30.70 pCt.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil des Oxydationsproduktes krystallisierte aus 80 procentigem Alkohol in feinen weissen Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt über 280°. Der Analyse zufolge ist es Homotaurin.[1])

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2-SO_3H.\end{matrix}$$

0.2236 g gaben 0.2112 g CO_2 und 0.1342 g H_2O.

Ber. für $C_9H_9SO_3N$		Gefunden
C	25.89	25.76 pCt.
H	6.48	6.66 »

Die Oxydation ist demnach folgendermaassen verlaufen:

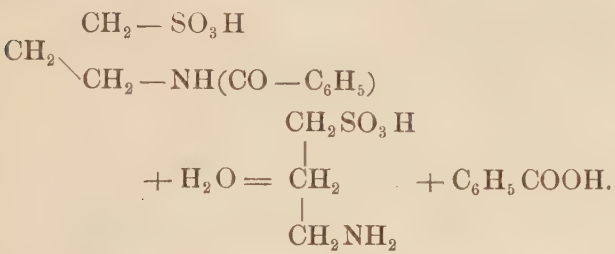
$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-S\\CH_2-N\end{matrix}>C.C_6H_5+3O+H_2O$$

$$=CH_2<\begin{matrix}CH_2-NH-CO-C_6H_5\\CH_2-SO_3H.\end{matrix}$$

Benzoylhomotaurin.

[1]) Gabriel und Lauer, Ber. XXIII, 92.

Durch die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure wird ein Teil des Benzoylhomotaurins in Homotaurin und Benzoësaure gespalten:



3. Verhalten gegen Jodmethyl.

Die Penthiazoline bilden mit Halogenalkylen schön krystallisierende Anlagerungsprodukte. Eine Lösung von α-Phenylpenthiazolin in etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl erstarrt nach Verlauf einiger Stunden zu einem festen Kuchen, der in Alkohol und Wasser löslich, durch Ausfällen mit Aether aus alkoholischer Lösung sich leicht reinigen lässt. Die Analysen der bei 184° schmelzenden Substanz, die bei 100° sich mit einer schwach gelben Kruste überzieht, ergaben die Formel:

$$C_{10}H_{11}NS, CH_3J.$$

I. 0.2038 g gaben 0.3123 g CO_2 und 0.0866 g H_2O.
II. 0.1768 g gaben 0.1306 g AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{14}NSJ$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.38	41.81	—	pCt.
H	4.39	4.91	—	»
J	39.72	—	39.87	»

Durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber und Versetzen des Filtrats mit Platinchlorid erhält man ein Platinsalz

in gelbroten Krystallen, die bei 191° sich bräunen und schmelzen.

Die Platinbestimmungen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

I. 0.2568 g gaben 0.0640 g Pt.
II. 0.2023 g gaben 0.0500 g Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{14}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	24.52	24.92	24.71 pCt.

Analog dem freien Penthiazolin zerfällt das Jodmethylat mit Salzsäure im Rohre in Benzoësäure und wahrscheinlich Methylamidopropylmerkaptan:

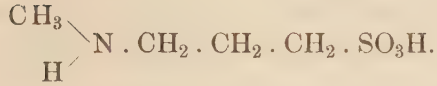
$$NH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-SH.$$

Doch waren die Quantitäten zu gering, um eine Reindarstellung des Merkaptans zu ermöglichen.

Bromwasser greift das Chlormethylat nicht an. Erst durch stundenlanges Einleiten von Chlor in die siedende Lösung gelingt es, das Chlormethylat vollständig zu oxydieren. Das Ende der Einwirkung ist erreicht, wenn Brom in der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorruft. Nach dem Abdampfen hinterbleibt eine Kruste von Krystallen, welche mit absolutem siedenden Weingeist erschöpft wurden. Der alkoholische Auszug, zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst und mit Silbercarbonat versetzt, liefert ein Silbersalz, welches schon beim Erwärmen sich schwärzt und deshalb nicht isoliert wurde.

Der Rückstand, aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt unter Bräunung bei 210–212° und erwies sich durch die Analyse als:

v-Methyl-homotaurin,



$$CH_3 \diagdown N \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, SO_3H.$$
$$H \diagup$$

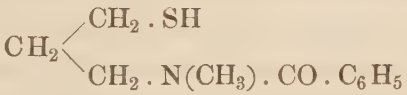
0,210 g gaben 0,2452 g CO_2 und 0,1367 g H_2O.

Ber. für $C_4H_{11}NSO_3$		Gefunden
C	31.37	31.37
H	7.19	7.23

Bemerkenswert ist der Zerfall des Jodmethylates durch Alkali.

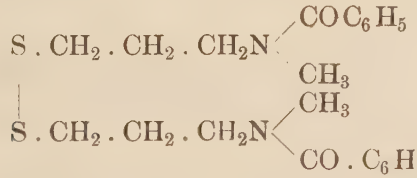
Uebergiesst man das feste Jodmethylat mit 33 procentiger Kalilauge, so verwandeln sich die Krystalle in kurzer Zeit in ein gelbliches Oel, welches mit Aether oder Benzol der ferneren Wirkung des Kaliumhydroxydes entzogen wurde.

Die Verbindung kann wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser keine Ammoniumbase und wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali keine Merkaptoverbindung



$$CH_2 \diagdown \begin{matrix} CH_2 \,.\, SH \\ CH_2 \,.\, N(CH_3) \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \end{matrix}$$

sein; vielleicht ist sie aus letzterer durch Oxydation hervorgegangen und besteht demnach aus dem Disulfid:



$$\begin{matrix} S \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2N \diagdown \begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ S \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2N \diagdown \begin{matrix} CH_3 \\ CO \,.\, C_6H_5. \end{matrix} \end{matrix}$$

Mit dieser Annahme stimmen auch die analytischen Daten am besten überein:

I. 0.2621 g gaben 0.6112 g CO_2 und 0.1676 g H_2O,
II. 0.1978 g » 0.4561 g CO_2 » 0.1308 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$	Gefunden I.	II.
C	63.46	63.60	62.89 pCt.
H	6.73	7.15	7.33 »

Lässt man das Oel mit dem Kali länger in Berührung, so verschwindet es nach wenigen Minuten, besonders bei gelindem Erwärmen, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von benzoësaurem Kalium.

Trimethylenchlorbromid und *o*-Thiotoluamid

(*α*-*o*-Tolylpenthiazolin).

Die Aufarbeitung dieser, aus einem Gemisch von 10 g *o*-Tolylthiamid und 100 g Trimethylenchlorbromid erhaltenen Base geschah in derselben Weise, wie beim Phenylderivat angegeben worden ist. Die Ausbeute betrug 1.7 g aus 2 g Thiamid, d. h. zwei Drittel der theoretischen Ausbeute. Die Base stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, welche mit Wasserdampf übergetrieben werden kann, aber bei der Destillation für sich, auch unter vermindertem Druck, zerfällt. Mit Quecksilberchlorid bildet das Chlorhydrat ein weisses, aus Wasser in Nadeln krystallisierendes Anlagerungsprodukt; auch Pikrinsäure und Platinchlorid geben schwerlösliche Salze.

Analysen:

I. 0.1981 g gaben 0.4992 g CO_2 und 0.1258 g H_2O,

II. 0.1907 g » 12.25 ccm N bei 752 mm Druck und 20.5°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$	Gefunden I.	II.
C	69.15	68.95	— pCt.
H	6.81	7.06	— »
N	7.33	—	7.29 »

Trimethylenchlorbromid und *p*-Thiotoluamid.

Das μ-*p*-Tolylpenthiazolin

wurde als ein bei 52—53° schmelzender weisser Körper erhalten mit fast gleichem Geruche, wie die vorerwähnten beiden Repräsentanten der Gruppe.

Mit Wasserdämpfen ist es schwerer flüchtig, als das Phenyl- und *o*-Tolylderivat.

0.2197 g gaben 0.5555 g CO_2 und 0.1360 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NS$	Gefunden
C	69.15	68.96 pCt.
H	6.81	6.87 »

Trimethylenchlorbromid und α-Toluylsäurethiamid.

(μ-Benzylpenthiazolin.)

10 g des Thiamides der Phenylessigsäure und 100 g Trimethylenchlorbromid gaben, genau in der Weise behandelt, wie es beim Phenylpenthiazolin angegeben worden ist, etwa 3 g μ-Benzylpenthiazolin:

$$C_6H_5CH_2C\begin{matrix} S-CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ N-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2,$$

vom specifischen Gewichte 1.113 bei 15° C. Die Base besitzt einen schierlingsartigen Geruch; sie ist flüssig; nach mehrmonatlichem Stehen scheidet sie Krystalle aus, welche in Salzsäure nicht mehr löslich sind.

Analysen:

I. 0.2194 g gaben 14.25 ccm N bei 745.5 mm Druck und 18° C.

II. 0.1985 g gaben 0.2456 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$	Gefunden I.	II.
N	7.33	7.39	— pCt.
S	16.75	—	17.33 »

Trimethylenchlorbromid und Thiacetamid.

(*α*-Methylpenthiazolin.)

Weit weniger glatt, als bei den aromatischen Thiamiden, verläuft die Reaktion zwischen Thiacetamid und Trimethylenchlorbromid. 5 g Thiacetamid lösen sich leicht in der zehnfachen Menge Chlorbromid. Es scheidet sich zunächst bei gelindem Sieden ein rotbraunes schweres Oel ab, welches allmählich verschwindet, während die Flüssigkeit eine schmutzig-braune Färbung annimmt und reichlich Halogenwasserstoff ausstösst; das Ende der Reaktion ist erreicht, sobald die Entwicklung nachzulassen beginnt.

Der grösste Teil der gefärbten Produkte geht mit der salzsauren Base in den wässerigen Auszug über und wird ihm auch durch Aether nicht entzogen. Beim Uebertreiben mit Dampf geht aus der mit Alkali übersättigten Flüssigkeit ein wasserklares Destillat über, aus dessen ersten 20—30 ccm die Base durch Ausfällen mit festem Natriumkarbonat und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Die später folgenden Anteile des Destillats enthalten, wie ihr durchdringender Geruch verräth, noch erhebliche Mengen Base, die sich jedoch nicht mehr aussalzen lassen.

Die Ausbeute beträgt daher nur etwa 10 pCt. der theoretischen; es beruht dies auch auf der Bildung schmieriger Nebenprodukte, welche neben Ammoniak in reichlicher Menge entstehen.

Die Basis siedet bei 173° unter 757 mm Druck ohne Zersetzung; eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf ergab folgendes Resultat:

0.1857 g verdrängten 38 ccm Luft bei 22° und 758 mm Druck.

Ber. für C_5H_9SN	Gefunden
57.5	60.75

Die Base ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und bildet mit Salzsäure Nebel. Die salzsaure Lösung lässt sich ohne Zersetzung eindampfen, während Methylthiazolin beim Erwärmen mit Salzsäure in Aethylamidomerkaptan und Essigsäure sich spaltet[1]). Mit Pikrinsäure giebt eine Lösung des salzsauren Salzes ein nicht sehr schwer in Wasser lösliches Pikrat vom Schmelzp. 138°. Das Chloroplatinat ist leicht in Wasser löslich und fällt nur in alkoholischer Lösung aus.

Analysen:

I. 0.3064 g gaben 0.5792 g CO_2 und 0.2162 g H_2O,
II. 0.2187 g » 0.4170 g » » 0.1578 g »

	Berechnet für C_5H_9SN	Gefunden I.	II.
C	52.17	51.57	51.99 pCt.
H	7.82	7.84	8.01 »

Aethylenbromid und Thiacetamid.

(*a*-Methylthiazolin.)

Der eben beschriebene Versuch hatte die Verhältnisse kennen gelehrt, unter welchen die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Thiacetamid zum Methyl-

[1]) Gabriel, Berichte XXIV, 1118.

penthiazolin führt und somit den Beweis der Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf fette Thiamide erbracht. Ich durfte deshalb mit einiger Aussicht auf Erfolg die Versuche wiederholen, welche von Schatzmann[1]) und Heymann[2]) vergeblich angestellt worden sind, um das entsprechende Derivat des Thiazolins aus Aethylenbromid und Thiacetamid darzustellen. Ferner ist inzwischen das α-Methylthiazolin[3]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Acetylverbindung des Dithioäthylamins erhalten worden, und so gelang es mir denn in der That, gestützt auf die Kenntnis der Eigenschaften der Base, aus 9 g Thiacetamid und 50 ccm siedendem Aethylenbromid neben viel Ammoniak 1.5 g reines α-Methylthiazolin vom Siedepunkt 144° zu gewinnen, welches mit dem von Gabriel erhaltenen sich als identisch erwies.

Trimethylenchlorbromid und Rubeanwasserstoff.

Die Rubeanwasserstoffsäure, das Dithiamid, reagiert lebhaft mit Trimethylenchlorbromid, die Halogenwasserstoff-Entwickelung ist sehr reichlich, aber es gelang mir nicht, aus dem Reaktionsprodukte eine Base zu isolieren. Nur der Geruch der alkalisch gemachten Flüssigkeit erinnerte an die Thiazoline.

Trimethylenchlorbromid und Xanthogenamid.

Beim Erhitzen von 4.5 g Xanthogenamid

$$S = C{<}\begin{matrix} O\,C_2\,H_5 \\ N\,H_2 \end{matrix}$$

und 35 ccm Trimethylenchlorbromid entwich im Anfang

[1]) Annalen 261, 5.
[2]) Ber. XXIV, 787.
[3]) Gabriel, Ber. XXIV, 1117.

Aethylbromid. Nach achtstündigem Erhitzen — der Kolbeninhalt war nur mässig durch pulverige Ausscheidungen getrübt, wurde die Reaktion unterbrochen, ohne dass Halogenwasserstoff ausgeschieden worden wäre. Nach dem Erkalten hatte sich ein Brei von Krystallen gebildet, welche, aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, bei 102—103° schmolzen. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Körpers mit alkoholischem Kali fällt Bromkalium aus, und gleichzeitig verbreitet sich ein höchst penetranter, süsslich-widerwärtiger Geruch.

Die Analysen stimmten auf die Bruttoformel

$C_4H_8NOS\,\frac{Br+Cl}{2}$.

$C_3H_7NOS + C_3H_6Br_2 - C_2H_5Br = C_4H_8NOSBr.$

I. 0.2145 g gaben 0.2153 g CO_2 und 0.0914 g H_2O;

II. 0.2147 g gaben 0.1318 g Ag [AgHl : Ag = 1983 : 1295];

III. 0.2098 g gaben 14.7 ccm N bei 760 mm Druck und 23.5°;

IV. 0.2147 g gaben 0.3019 g $BaSO_4$.

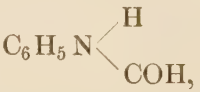
	Berechnet für $C_4H_8NOS\frac{BrCl}{2}$	Gefunden I.	II.	III.	
C	27.31	27.38	—	—	pCt.
H	4.55	4.73	—	—	»
S	18.21	—	19.33	—	»
N	7.97	—	—	7.92	»
Br	22.76	—	22.49	—	»
Cl	10.10	—	10.25	—	»

Zweiter Teil.

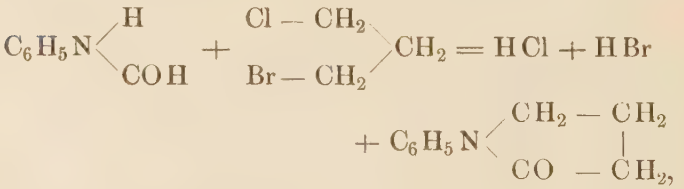
Trimethylenchlorbromid und Anilide.

Im Anschlusse an die eben beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf geschwefelte Amide habe ich einige Derivate des Anilins einer analogen Behandlung unterzogen.

Zunächst wählte ich Formanilid,



um zu prüfen, ob die beiden dem Benzolkern nicht angehörenden Wasserstoffatome mit dem Halogen des Trimethylenchlorbromides als Halogenwasserstoff austreten würden im Sinne der Gleichung:



d. h. unter Bildung eines

n-Phenyl-α-Pyrrolidons.

Doch bestätigte sich diese Erwartung nicht. Vielmehr entstanden beim Erhitzen von Formanilid mit

überschüssigem Trimethylenchlorbromid zwei sauerstofffreie Basen,

$$C_{12}H_{15}N \text{ und } C_{13}H_{12}N_2,$$

indem gleichzeitig Halogenwasserstoff, Kohlenoxyd und ein drittes, ungesättigtes Gas entwich. Es stellte sich bald heraus, dass die zweite Base, $C_{13}H_{12}N_2$, aus Methenyldiphenylamidin:

$$CH \begin{cases} NH \,.\, C_6H_5 \\ N \,.\, C_6H_5, \end{cases}$$

bestand, welches schon von Wallach[1]) durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Formanilid dargestellt worden ist und auch im vorliegenden Falle einem analogen Processe seinen Ursprung verdanken dürfte.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bestand aus dem bromwasserstoffsauren Salze der Base $C_{12}H_{15}N$.

Eine Bildungsgleichung ist leicht aufgestellt:

$$C_6H_5NCOH_2 + 2\,C_3H_6Br_2 = C_{12}H_{15}N + CO + 4\,HBr;$$

es handelt sich nunmehr darum, die Constitution der Base zu ermitteln.

Um zunächst die Frage, ob eine sekundäre oder tertiäre Base vorliege, zu entscheiden, wurde das Jodmethylat der Verbindung dargestellt. Dasselbe liess sich nicht durch Kali, sondern nur durch Silberoxyd zersetzen: Es lag somit eine Nitrilbase vor.

Aus der beobachteten Abspaltung des Kohlenoxydes war zu schliessen, dass die Formylgruppe für den Gang der Reaktion ganz unwesentlich sei, und in der That ergab ein mit Anilin selbst und Trimethylenchlorbromid angestellter Versuch in weit besserer Aus-

[1]) Berichte XV, 208.

beute dieselbe Base $C_{12}H_{15}N$, welche das Formanilid geliefert hatte. Auch aus Methylanilin bildete sie sich, indem die Methylgruppe abgespalten wurde.

Von den in Betracht kommenden Konstitutionsformeln liess sich diejenige des Diallylanilins, welches nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_6Br_2 = 4\,HBr + C_6H_5N(C_3H_5)_2$$

entstanden sein konnte, im Hinblick auf seine von Zander[1]) beschriebenen Eigenschaften ausschliessen, und so lag es nahe, in der Base einen Abkömmling des Tetrahydrochinolins zu vermuten, denn zum mindesten eine der an Stickstoff gebundenen Trimethylengruppen musste unter Ringbildung in den Benzolkern eingegriffen haben.

Diese Vermutung ward zur Gewissheit, da man die fragliche Base auch aus Tetrahydrochinolin mit Trimethylenchlorbromid erhalten konnte.

War hiermit die Stellung von drei an den Anilinrest getretenen Kohlenstoffatomen entschieden, so handelte es sich nun noch um die Gruppierung der letzten drei von dem zweiten Moleküle Trimethylenchlorbromid herrührenden Atome Kohlenstoff; möglicherweise bildeten letztere eine Allylgruppe; dann war die neue Base:

n-Allyltetrahydrochinolin,

$N.C_3H_5$

Es wurde zur Entscheidung dieser Frage aus Jodallyl und Tetrahydrochinolin das

[1]) Annalen **214**, 149.

Jodallyltetrahydrochinolin,

$C_9H_{11}N \cdot C_3H_5J = C_{12}H_{15}N \cdot HJ$,

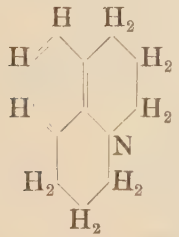
und daraus

Chlorallyltetrahydrochinolin

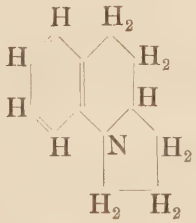
dargestellt.

Beide erwiesen sich aber als vollkommen verschieden von den entsprechenden Salzen der in Frage stehenden Base: Nicht nur die Schmelzpunkte differierten um mehr als 80 Grade, auch die der neuen Verbindung charakteristische Eisenchloridreaktion trat bei den Allylverbindungen nicht auf. So blieb nur noch die Annahme übrig, dass auch die letzten drei Kohlenstoffatome sich als Glieder eines Ringes entweder dem Benzolkern (I) oder dem Pyridinring (II) eingefügt hätten:

I.



II.



Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten suchte ich dadurch herbeizuführen, dass ich die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Formo-*p*-toluid und Formo-*o*-toluid prüfte.

Traf die Formel (I) zu, so musste sich ein Unterschied zwischen der Para- und der Orthoverbindung bemerkbar machen: Denn während beim *p*-Toluid nichts der Reaktion im Wege stand, war in der Orthoverbindung der Eingriff der zweiten Trimethylenkette in den Benzolkern durch das in Orthostellung befindliche Me-

thyl voraussichtlich verwehrt. Bei Annahme der Formel II brauchten sich dagegen Ortho- und Paraverbindung im Verhalten gegen Trimethylenchlorbromid nicht zu unterscheiden.

Die Resultate entsprachen der ersten Annahme. Das Formo-*p*-toluid lieferte ein Homologes der fraglichen Base, nämlich

$$C_{12}H_{14}(CH_3)N.$$

Aus dem Formo-*o*-toluid liess sich eine derartige Base nicht isolieren. Es wurde nun statt des Formylderivates des *o*-Toluidins das *o*-Toluidin selbst angewandt. Nach Einwirkung des Bromides erhielt ich zunächst eine Base von folgender Constitution:

$$o\text{-}CH_3 . C_6H_4 . N\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2X \\ \diagdown\!\diagup \\ CH_2 . CH_2 . CH_2X \end{matrix}; \quad (X{=}Cl, Br).$$

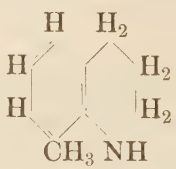
Erst nach anhaltendem Erhitzen war diese Verbindung zur Ringschliessung zu bewegen, aber nicht

$$C_{12}H_{14}(CH_3)N$$

war die Formel des Reaktionsproduktes, sondern

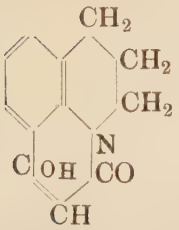
$$C_9H_{10}(CH_3)N.$$

Es war nämlich eine der beiden Gruppen C_3H_6X abgespalten worden und das bereits bekannte Tetrahydro-*o*-toluchinolin entstanden:



$= C_{10}H_{13}N.$

Auch eine weitere bemerkenswerte Bildungsweise der Base $C_{12}H_{15}N$ ist zu verzeichnen. Das α-Keto-γ-oxy-julolin



(aus Tetrahydrochinolin und Malonester), in welchem Reissert[1]) dieselbe Anordnung des Stickstoffatoms und der 12 Kohlenstoffatome annimmt, wie sie in der oben aufgeführten Formel I angedeutet ist, liefert bei energischer Reduktion geringe Mengen der Base $C_{12}H_{15}N$.

Letztere ist nach der von Reissert vorgeschlagenen Nomenclatur als

Julolidin

zu bezeichnen.

[1]) Ber. XXV, 1193.

Experimentelles.

I. Trimethylenchlorbromid und Formanilid.

20 g Formanilid und 70 ccm Trimethylenchlorbromid werden am Luftkühlrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Verlauf von etwa vier Stunden beginnt eine schwache Entwicklung von Halogenwasserstoff. Nach acht Stunden lässt man erkalten, entfernt durch Filtration mit der Saugpumpe die ausgeschiedenen Krystalle (A), füllt das Filtrat in den Kolben zurück und kocht es von neuem so lange, bis eine Probe am Glasstabe beim Erkalten vollkommen erstarrt (B). Diese Erscheinung tritt nach 12—16 stündigem Kochen ein.

Die gelb gefärbten Krystalle (A) bestehen fast vollständig aus dem Salze des Diphenylmethenylamidins

$$CH\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}.$$

Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser aufgeschwemmt und mit Kali übergossen. Die ausgeschiedene feste Base schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol bei 136—137°.

Analysen:

I. 0.2153 g gaben 0.6262 g CO_2 und 0.1219 g H_2O;
II. 0.1401 g » 18 ccm N bei 750 mm Druck und 19° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.	
C	79.59	79.33	—	pCt.
H	6.12	6.29	—	»
N	14.28	—	14.63	»

Der erstarrte Kolbeninhalt (B), welcher etwa 20 g betrug, wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, durch Waschen mit Alkohol vom Trimethylenchlorbromid befreit und dann in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Kali schied sich eine Base ab, welche mit Aether abgehoben und durch Abblasen mit Dampf gereinigt wurde. In der Vorlage erstarrte die Base krystallinisch; sie wurde abfiltriert, in einer geringen Menge starker Salzsäure warm gelöst und die Lösung über Kalk völlig eingetrocknet.

Der Rückstand krystallisierte aus Alkohol und Aether in prachtvollen, weissen Prismen.

Die Ausbeute an reinem salzsauren Salz (Julolidinchlorhydrat, $C_{12}H_{15}N$, HCl) betrug 7 g.

(Die Analysen siehe unten.)

2. Trimethylenchlorbromid und Methylanilin.

Eine kochende Mischung von 4 ccm Methylanilin und 15 ccm Trimethylenchlorbromid beginnt schon nach 10 Minuten Halogenwasserstoff zu entwickeln. Nach sechsstündigem Sieden erstarrt die Flüssigkeit. Man mässigt die Flamme und entfernt sie ganz, wenn die Gefahr, dass der Bodensatz verkohlt, zu gross wird. Die Reinigung geschieht in derselben Weise, wie im vorigen Abschnitt angegeben.

3. Trimethylenchlorbromid und Anilin.

Beim Erhitzen von 2 ccm Anilin mit 10 ccm Trimethylenchlorbromid tritt erst nach etwa 2 Stunden

Halogenwasserstoff auf. Nach 8 Stunden ist der Inhalt fest. Die Aufarbeitung vollzieht sich wie oben angegeben.

4. Trimethylenchlorbromid und Tetrahydrochinolin.

1 ccm Tetrahydrochinolin und 5 ccm Trimethylenchlorbromid stossen beim Kochen bereits nach einer halben Stunde Halogenwasserstoff aus, und schon nach $1^1/_4$ Stunde erstarrt die ganze Masse. Nachdem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, wird das überschüssige Chlorbromid abgeblasen, darauf setzt man Alkali hinzu und treibt die Base $C_{12}H_{15}N$ über.

Von den nachstehend mitgeteilten Analysen ist No. I und II mit dem aus Formanilid bereiteten Julolidin, No. III resp. IV mit seinem aus Methylanilin resp. Tetrahydrochinolin bereiteten Chlorhydrate ausgeführt worden.

I. 0.1912 g gaben 0.5806 g CO_2 und 0.1529 g H_2O;
II. 0.1935 g « 14.5 ccm N bei 755 mm Druck und 23^0 C.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	
C	83.23	82.82	—	pCt.
H	8.67	8.88	—	»
N	8.09	—	8.43	»

III. 0.1893 g gaben 11.3 ccm N bei 765 mm Druck und 26^0;
IV. 0.1847 g gaben 0.4650 g CO_2 und 0.1297 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}NCl$	Gefunden III.	IV.	
C	68.73	—	68.65	pCt.
H	7.64	—	7.79	»
N	6.68	6.71	—	»

Eigenschaften des Julolidins.

In reinem Zustande ist die Base eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 40° und destilliert unter theilweiser Zersetzung und starker Rötung gegen 280°. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in kaltem Wasser kaum löslich. Beim Stehen färbt sie sich bald tief braunrot. Sie ätzt die Zunge, ihre Dämpfe reizen zum Niesen und erzeugen anhaltenden Kopfschmerz.

Das Chlorhydrat ist in trockenem Zustande haltbar; durch Wasser wird es zerlegt. Es schmilzt bei 218° unter vorheriger langsamer Rötung. Der Schmelzpunkt des Jodhydrates liegt bei 219—222°, der des Pikrats bei 165°. Das Platinsalz färbt sich bei 218° grau und schmilzt bei 220°. Die Analyse desselben ergab 25.91 pCt. Platin statt der berechneten 25.89 pCt.

Zum Vergleiche mit diesen Salzen habe ich durch Mischen äquivalenter Mengen von Jodallyl und Tetrahydrochinolin in alkoholischer Lösung das isomere

Jodallyltetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N,JC_3H_5$,

und daraus die Chlorallylverbindung dargestellt. Beide Körper bilden weisse, beim Aufbewahren eine schwach gelbliche Oberfläche annehmende Krystalle. Die Jodverbindung schmilzt bei 141°, die Chlorverbindung bei 130—131°. Das Jodallylat wurde analysiert:

0.2056 g gaben 0.1030 g H_2O und 0.3601 g CO_2.

	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$	Gefunden
C	47.84	47.76 pCt.
H	5.31	5.56 »

Julolidin oder eine salzsaure Lösung desselben giebt mit allen Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, Chlorsäure sofort und mit dem Sauerstoff der Luft allmählich eine intensive blutrote Färbung; durch rauchende Sal-

petersäure wird es unter heftiger Feuererscheinung oxydiert, durch Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung zu Oxalsäure verbrannt. Salpetersäure, salpetrige Säure, Bromwasser, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd geben in concentrierter saurer Lösung zunächst eine blutrote Färbung, dann scheiden sich metallisch glänzende, purpurrote Nadeln ab, die sich allmählich entfärben. Schneller tritt die Entfärbung beim Erwärmen ein, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die entfärbten Krystalle sind weniger wasserlöslich, als die roten. Ihre wässrige Lösung färbt sich auf weiteren Zusatz des oxydirenden Mittels wieder rot. Leider konnten diese seltsamen Vorgänge auf analytischem Wege nicht völlig aufgeklärt werden: nur soviel liess sich feststellen, dass das farblose Produkt keinen Sauerstoff enthält, sondern dass es aus einem Gemenge von Salzen wasserstoffärmerer Basen besteht.

Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) und Phosphor greift das Julolidin erst bei 210° an. Es entsteht in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base von schierlingsartigem Geruche und höchst bitterem Geschmack.

Salzsäure ist selbst bei 215° wirkungslos.

Mit Jodmethyl bildet Julolidin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 186°. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Sie wurde aus wenig Methylalkohol in farblosen Krystallen erhalten.

I. 0.2213 g gaben 0.4006 g CO_2 und 0.1137 g H_2O;
II. 0.1896 g gaben 0.1398 g AgJ.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}NJ$	Gefunden I.	II.	
C	49.52	49.43	—	pCt.
H	5.71	5.71	—	»
J	40.31	—	39.83	»

Kalilauge verändert das Jodmethylat nicht.

5. Trimethylenchlorbromid und Formo-*p*-toluid.

9 g der Formylverbindung geben bei 8-stündigem Kochen mit 35 ccm Trimethylenchlorbromid unter Entwicklung von Halogenwasserstoff das Salz einer festen Base, welche wahrscheinlich Methenylditolylamidin darstellt; bei noch längerem Erhitzen entsteht das Salz einer flüssigen Base, welche die Formel $C_{12}H_{14}(CH_3)N$ besitzt. Ihr jodwasserstoffsaures Salz krystallisiert aus Alkohol in Nadeln; es ergab bei der Analyse:

0.2172 g gaben 0.3941 g CO_2 und 0.1120 g H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$	Gefunden
C	49.52	49.49 pCt.
H	5.71	5.73 »

Die Base rötet sich an der Luft und zeigt mit Oxydationsmitteln dieselben Farbenerscheinungen, wie das Julolidin. Es dürfte daher als *p*-Methyljulolidin zu bezeichnen sein.

6. Trimethylenchlorbromid und *o*-Toluidin.

Aus einem Gemisch von 10 ccm *o*-Toluidin und 50 ccm Trimethylenchlorbromid scheidet sich in der Kälte ein Additionsprodukt ab. Erhitzt man zum Sieden, so entwickelt die Flüssigkeit etwa nach einer Stunde Halogenwasserstoff. Nach 9-stündigem Sieden lässt man erkalten und saugt die abgeschiedenen Krystalle ab. Grössere Mengen desselben Körpers sind im Filtrat enthalten. Zu ihrer Gewinnung wird letzteres nach Zusatz von Salzsäure durch Wasserdampf von Trimethylenchlorbromid befreit, wobei ein Oel im Kolben verbleibt, welches bald zu Krystallen erstarrt. Die Krystalle bilden das Salz einer schwachen, halogenhaltigen Base; dasselbe wird durch Wasser grossenteils zerlegt und ist in kaltem angesäuerten Wasser sehr

schwer löslich; es schiesst aus Alkohol in Form weisser Blättchen an. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185—186°. Die Analysen gaben einen Gehalt von annähernd zwei Atomen Brom und einem Atom Chlor, jedenfalls von drei Atomen Halogen.

I. 0.1810 g gaben 0.2684 g CO_2 und 0.0868 g H_2O.

II. 0.1889 g gaben 6.75 ccm N bei 751 mm Druck und 24.5°.

III. 0.2164 g gaben 0.1795 g Ag $\left(\frac{AgX}{Ag} = \frac{2786}{1725}\right)$.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}NClBr_2$		Gefunden I.	II.	III.		
C	40.46		40.44	—	—		pCt.
H	5.18		5.32	—	—		»
N	3.63		—	3.97	—		»
Cl	9.23	50.73	—	—	8.31	51.01	»
Br	41.50		—	—	42.69		

Das Salz hat also die Formel:

$$CH_3 . C_6H_4N{<}\begin{matrix}C_3H_6X\\C_3H_6X\end{matrix}, HX,$$

in welchem X theils Cl, theils Br bedeutet. Das Atomverhältnis der Halogene im analysierten Salze erscheint sehr einfach, nämlich $Cl : Br_2$; man hätte also erwarten sollen, in der mit Soda abgeschiedenen freien Base entweder Br_2 oder $Cl_1 + Br_1$ zu finden.

Die isolierte Base, ein mit Wasserdämpfen wenig oder gar nicht flüchtiges Oel, enthält jedoch ein Halogengemisch vom mittleren Atomgewicht 62.37, während das Atomgewicht von Brom bekanntlich gleich 80 und das mittlere Atomgewicht von $Cl_1 + Br_1$ gleich 57.75 ist. Für eine halogenisierte Base, deren Halogengewicht dem gefundenen mittleren Atomgewicht 62.37 entspricht, wurde berechnet: 39.75 pCt. Halogen, gefunden 39.62 pCt.

Erhitzt man das oben erwähnte Gemisch von *o*-Toluidin und Trimethylenchlorbromid längere Zeit, nämlich 20—22 Stunden, so verwandelt sich die Flüssigkeit allmählich in ein dickes, dunkles Oel. Nach dem Ansäuern und dem Abblasen des Chlorbromides wird mit Soda alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet. Es gingen etwa 3 g einer sehr schwach halogenhaltigen Base über. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdunsten desselben mit einer geringen Menge starker Salzsäure übergossen. Das Chlorhydrat erstarrte und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Analyse zufolge konnte salzsaures Tetrahydro-*o*-toluchinolin vorliegen:

I. 0.174 g gaben 0.417 g CO_2 und 0.123 g H_2O;

II. 0.1924 g » 13.2 ccm N bei 742.9 mm Druck und 26° C.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}NCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.39	65.52	—	pCt.
H	7.63	7.87	—	»
N	7.63	—	7.69	»

Da nun über Tetrahydro-*o*-toluchinolin ausser einer kurzen Notiz von Ziegler[1]) genaue Angaben nicht vorliegen[2]), so wurde diese Base durch Reduktion des *o*-Toluchinolins[3]) bereitet, durch das Chlorhydrat gereinigt und mit der obigen Base verglichen. Eine Chlorbestimmung im salzsauren Salze zeigte die Reinheit der Substanz:

0.185 g gaben 0.146 g AgCl = 0.036 g Cl.

[1]) Ziegler, Ber. XXI, 866.

[2]) Inzwischen hat E. Bamberger (Ber. XXIV, 2061) eine genaue Beschreibung des Tetrahydro-*o*-toluchinolins geliefert.

[3]) Hoffmann und Königs, Ber. XVI, 728.

Ber. für $C_{10}H_{14}NCl$	Gefunden
Cl 19.34	19.45 pCt.

Zum Vergleiche stellte ich ausser dem Chlorhydrate noch das pikrinsaure Salz, das Platinat und die durch Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure aus dem Nitrosamin erhaltene *p*-Nitrosoverbindung aus beiden Basen dar. Es ergab sich, wie folgende Uebersicht zeigt, vollkommene Identität:

	Base aus *o*-Toluidin mit C_3H_6ClBr	Tetrahydro-*o*-toluchinolin
Base	Sdp. 252° [1])	Sdp. 250° [1])
Chlorhydrat	Schmp. 210°	Schmp. 210°
Pikrat	» 166°	» 168°
Platinat	» 212°	» 212°
p-Nitrosoverbindung .	» 136°	» 136°

7. Trimethylenchlorbromid und Thallin.

2 g Thallinbase (*p*-Methoxytetrahydrochinolin) werden mit 10 ccm Trimethylenchlorbromid zum Sieden erhitzt. Die nach kurzer Zeit beginnende Entwicklung von Halogenwasserstoff erlischt nach Verlauf von drei Stunden.

Man versetzt mit Salzsäure, lässt das Chlorbromid im Scheidetrichter ab und entfernt die letzten Spuren desselben durch Ausschütteln mit Aether. Die saure Lösung wird mit Alkali übersättigt, die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen und durch das Chlorhydrat gereinigt. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel des

[1]) Die Siedepunktsbestimmungen sind mit nur etwa 1,5 g ausgeführt.

p-Methoxyjulolidins, $C_{12}H_{14}N.OCH_3$.

0.171 g gaben 4.408 g CO_2 und 0.117 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}NOCl$	Gefunden
C	65.13	65.08 pCt.
H	7.51	7.60 »

Die Base selbst ist flüssig, riecht stechend und ätzt die Zunge gleich dem Julolidin. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser, in welchem es sich klar löst, in langen Nadeln, in derberen Krystallen aus Alkohol, und schmilzt unter Zersetzung bei 188°.

Eisenchlorid erzeugt in wässriger Lösung keine Rotfärbung.

Das Platinsalz schmilzt bei 209 — 210°. Es enthält 24.36 statt der berechneten 24.68 pCt. Pt.

8. Trimethylenchlorbromid und Benzolsulfanilid.

Das Verhalten des Formanilids und Methylanilins lässt ersehen, dass gewisse am Stickstoff des Anilins haftende Gruppen beim Kochen mit Trimethylenchlorbromid verdrängt werden. Um nun die Wirkung kennen zu lernen für den Fall, dass die am Stickstoff des Anilins haftende Gruppe dem Angriffe des Chlorbromids widerstehen werde, liess ich Trimethylenchlorbromid auf Benzolsulfanilid, $(C_6H_5SO_2).NHC_6H_5$, wirken. Aber trotz tagelangen Erhitzens war eine Reaktion nicht zu constatieren.

Benzylamin und Aethylenbromid.

Vollzog sich eine analoge Reaktion, wie sie zwischen Anilin und Trimethylenchlorbromid verläuft, zwischen Benzylamin und Aethylenbromid, so müsste Tetrahy-

droisochinolin entstehen, oder doch ein Derivat desselben. Das scheint indess nicht der Fall zu sein.

Aus einem Gemisch von 1 ccm Benzylamin und 10 ccm Aethylenbromid entwickelte sich während zwölfstündigen Kochens keine Bromwasserstoffsäure. Erst bei 200° trat Bromwasserstoff aus.

Im schwarz gefärbten Rohrinhalt war eine Base nicht nachzuweisen; nur Benzylbromid hatte sich gebildet.

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit ist in der Zeit von Ostern 1891 bis zum Herbst 1892 im I. chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin ausgeführt worden.

Mein verehrter Lehrer, der Geh. Regierungsrat Prof. A. W. von Hofmann hat mich durch die mir bei Ausführung dieser Arbeit bewiesene gütige Teilnahme wesentlich gefördert. Es sei mir deshalb an dieser Stelle gestattet, mit inniger Dankbarkeit des Dahingeschiedenen zu gedenken.

Gleichzeitig erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, für seine wertvollen Ratschläge und liebenswürdige Anleitung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die physiologische Wirkung chemischer Körper ist abhängig von der Konstitution.

II.

Realbildung und Gymnasialbildung befähigen in gleicher Weise zum Studium.

III.

Oxyazokörper sind wahrscheinlich als Chinonhydrazide aufzufassen.

Vita.

Natus sum, Georgius Pinkus, Berolinensis, die II. mensis Februarii a. MDCCCLXX. Pater Beniamin me puero decessit, matrem superstitem gaudeo. Fidem profiteor iudaïcam.

In gymnasio reali, quod dicitur Dorotheanum, cum inferiores classes frequentavissem, in sextam minorem gymnasii Friderico-Werderani receptus sum ibique autumno anni MDCCCLXXXVIII testimonium maturitatis impetravi.

Apud facultatem philosophicam universitatis litterariae huius urbis nomen professus chemicis praecipue studiis operam dedi. A. LXXXIX in Academia Genevensi haec studia continuavi, unde Berolinum reversus adhuc civis academicus huius universitatis fui.

Docuerunt me Berolini viri doctissimi: Biedermann, du Bois-Reymond, Dilthey, Gabriel, A. G. de Hofmann (†), Kundt, Neesen, Paulsen, Pringsheim; Genevae: Graebe, Levy, Oltramare, Soret, Vogt. In laboratoriis virorum praeclarissimorum C. Graebe, A. G. de Hofmann (†) exercitationibus chemicis interfui; quibus omnibus viris illustrissimis gratias ago quam maximas.